

二维半导体中的能谷电子学*

胡凯歌 冯济[†]

(北京大学物理学院 量子材料科学中心 量子物质科学协同创新中心 北京 100871)

2016-06-07收到

[†] email: jfeng11@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20160802

Valleytronics in two-dimensional semiconductors

HU Kai-Ge FENG Ji[†]

(Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

摘要 文章介绍了能谷电子学背后的基本物理原理,并回顾了此方向在材料实现上的进展。在理论背景部分简单回顾了基本模型和有关贝里曲率导致量子输运和光选择的重要概念,在材料实现部分除了总结在真实材料中重要的实验和理论的发现,也讨论了在这些材料中的自旋轨道耦合和近邻诱导的塞曼效应,最后展望了能谷电子学的发展前景。

关键词 能谷电子学, 二维半导体, 单层过渡金属二硫化物

Abstract We review the basic physical principles behind valleytronics and the fabrication of recent materials in this field. The theoretical background includes the basic model and the key concepts related to Berry-curvature-induced quantum transport and optical selectivity. We then summarize the major findings, both computational and experimental, in this regard in real material systems. The effects of the spin-orbit coupling and proximity-induced Zeeman effect in these materials are also discussed. We conclude with an overview of future developments of valleytronics.

Keywords valleytronics, two-dimensional semiconductor, monolayer transition metal dichalcogenides

1 引言

电子是费米子,具有两个内禀自由度,即电荷和自旋。这些内禀的电子自由度是现代信息技术的核心。对电荷器件和自旋器件的操作分别基于对电荷和自旋的操纵和探测。我们将向读者介绍一个于近年出现并引起了人们广泛兴趣的课题:对新颖电子自由度的探索。这个特殊的研究方向同时与基本的量子物理和潜在的具有新颖功能的器件相关:一方面,研究新颖电子自由度必

须基于量子理论的新范式;另一方面,如果可以控制和探测这些新颖电子自由度,将在微观层次为信息编码和操作提供巨大潜力——这具有重大的意义,因为器件的微型化正在变得越来越困难和昂贵。

近年来,在具有特殊对称性的晶体材料中出现了将布洛赫(Bloch)电子的能谷作为新颖自由度的系列进展。能谷一般指布洛赫电子能带的最高处或最低处,如果材料中存在一系列简并或者接近简并的能谷,那么只要它们能够被动态地极化和探测,原则上这些能谷就可以形成分立的自由度。从这个意义上讲,能谷指标可以被用来编码

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2013CB921900)、国家自然科学基金(批准号:11322433)资助项目

和操作信息, 相关的领域被称为“能谷电子学”(valleytronics)。近年来, 二维体系中的能谷电子学受到了很多关注, 包括对称性破缺的石墨烯(graphene)、单层过渡金属二硫化物(MX_2 , $M=Mo, W$; $X=S, Se, Te$ 等)以及反铁磁锰硫族磷酸盐 $MnXP_3$ ($X=S, Se$)等^[1-8]。

在近来的进展中, 其中一个重要的概念发展集中在对称性破缺的蜂窝状格子^[1, 2, 9]。美国德州大学的牛谦小组从理论上提出, 通过打破石墨烯的空间反演对称性, 两个狄拉克锥(Dirac cone)处出现能隙, 将出现奇特的量子输运行为和能谷圆偏振光二色性选择吸收性^[1, 2]。特别地, 贝里曲率(Berry curvature)导致的输运系数和光选择在两个能谷处是相反的。因为能谷在动量空间距离较远, 能谷间散射在极大程度上被抑制。在这个意义上, 能谷指标类似于好量子数: 能谷可以被外场选择性地施加影响, 且可以期望能谷极化具有相对长的相干时间, 以及可以因能谷对比的输运系数而被探测。这个理论方案尚未得到实验的验证, 因为打破石墨烯的晶格对称性在实验上具有巨大的挑战性。

2012年的两篇工作提出^[3, 4], 单层过渡金属二硫化物, 例如二硫化钼(MoS_2), 是实现上述能谷电子学概念的良好候选材料。其中一个研究组^[3]报道了单层二硫化钼光极化的实验结果, 几乎同时, 另外两个研究组也报道了同样的实验发现^[5, 6]。最近, 有方案提出, 当能谷自由度和蜂窝状格子上的反铁磁耦合时, 新出现的量子自由度将依赖自旋—能谷的光电和输运性质, 这个方案可能在单层的反铁磁锰硫磷酸盐中被发现^[7]。能谷霍尔效应已经在实验上被观测到, 使得光电流的探测和操作成为现实^[10]。最近的一些实验也实现了通过外磁场的能谷塞曼(Zeeman)效应在单层过渡金属二硫化物中打破能谷对称性^[11-14], 然而不足之处是能谷劈裂很小, 只有0.1—0.2 meV/T。最近的一个工作指出, 单层二碲化钼($MoTe_2$)可以通过近邻诱导的磁相互作用产生巨大的能谷劈裂: 通过衬底氧化铕(EuO)提供塞曼场, 二碲化钼的能谷劈裂可以超过300 meV^[15]。这些激动人心的结

果预示了能谷电子学的崛起, 尽管相关基于能谷输运的理论预言仍需进一步的实验来证实。能谷很像斯特恩—盖拉赫(Stern—Gerlach)实验中的自旋, 在以上进展的大背景下, 和自旋电子学的“成功”做个类比, 我们或许可以期望未来关于能谷自由度的细致的特性和操纵的研究将导致有趣的基础、技术的进展。

本文首先介绍理论背景, 包括基本模型和对有关贝里曲率导致量子输运和光选择的重要概念的简单回顾, 然后总结在真实材料中重要的实验和理论发现, 接下来讨论这些材料中的自旋轨道耦合和近邻诱导的塞曼效应, 最后展望能谷电子学的未来发展。

2 理论背景

石墨烯的电子结构中有一对狄拉克锥, 这是它奇异物理性质的核心。这对能谷并不等价, 而是通过时间反演对称性联系在一起。我们很容易把它们和伊辛(Ising)模型中的自旋比较, 并将之作为信息编码和操纵的二进制自由度, 类似于自旋电子学。不过, 要使得这个类比真正成立, 打破对称性是必要的^[1, 2, 7]。对称性破缺之后将出现依赖于能谷的光学和输运性质, 允许能谷极化和对极化的测量。能谷对比物理使得能谷可以作为演生的量子自由度出现, 这是能谷电子学的关键所在。在此, 我们通过对称性破缺的石墨烯来介绍能谷电子学的概念。本节的主要目的是勾勒出能谷物理学背后的物理理论框架。

2.1 模型哈密顿量

尽管能谷电子学的理论首先是在过渡金属二硫化物中提出的, 但这个想法最初的概念和石墨烯中的狄拉克费米子关系很密切。因此, 我们将首先简单介绍石墨烯的基本结构及其电子结构。更多更丰富的物理内容在文献中有非常多的讨论, 例如文献[16]。石墨烯具有蜂窝状结构, 包含两套六方子晶格, 习惯上称为A子晶格和B子

晶格。分别地，每套子晶格由一个二维六方布拉伐格子组成(图1(a))。与A位上原子最近邻的是3个B子晶格上的原子，矢量为 $d_{1,2} = (\pm\sqrt{3}x+y)d/2$ 和 $d_3 = -dy$ ，其中 d 是最近邻原子间的距离。将3个矢量 $d_j(j=1, 2, 3)$ 反向，我们就得到了从B位到A子晶格上最近邻原子的3个矢量。连接同一套格点上的次近邻原子间的晶格矢量，长度为 $a = \sqrt{3}d$ 。相应的倒格子也是六方的，只是取向相当于正格子旋转了 90° 。第一布里渊区是六边形(图1(b))。在六边形的布里渊区中有两个通过时间反演对称性联系在一起的不同的角落： $K_\pm = \pm 4\pi/3ax$ 。布里渊区的其他角落通过倒格矢平移与 K_\pm 相联系。

石墨烯最显著的特点来自于 K_+ 和 K_- 附近的低能激发，在这里价带和导带线性地彼此接触，这些接触点称为狄拉克点(Dirac point)。所有这些能谷在 k 空间都距离很远，因此能谷间的散射被强烈地抑制。对石墨烯来说，费米面(狄拉克点)

附近的电子态来自于碳原子的 p_z 轨道的贡献，A子晶格和B子晶格上可形成赝自旋，其泡利(Pauli)矩阵用 $\sigma_\alpha(\alpha=x, y, z, 0)$ 来表示。在 K_\pm 附近，低能态可以用狄拉克型哈密顿量来描述， $H_0 = v_F(\tau\sigma_x p_x + \sigma_y p_y)$ ，其中 v_F 是依赖于近邻碳原子之间成键强度的费米速度， $\tau = \pm 1$ 是分别对应 K_\pm 的能谷指标， $p = p_x x + p_y y$ 是动量算符。在没有磁场时 $p \rightarrow \hbar q$ ，其中 $q = k - K_\pm$ 。关于石墨烯的电子结构和有趣物理的完整介绍，读者可以参看文献[16—18]。哈密顿量 H_0 同时具有空间和时间反演对称性，其能谱 $\epsilon_\pm(q) = \pm \hbar v_F q$ 是一个圆锥面(正号对应导带，负号对应价带)，通常称为狄拉克锥。这个模型的布洛赫电子的零能模式是八重简并的(图2)，同时具有能带简并、克拉默斯简并(Kramers degeneracy)和自旋简并，而高简并度来源于哈密顿量的高对称性。蜂窝状格子的哈密顿量 H_0 描述的低能激发准粒子显然很像零质量的相对论性自旋1/2的粒子，比如零质量的中微子。正如中微子具有手性(圆极化)，人们可能因此对石墨烯在 K_\pm 能谷处形成手性对的前景感到激动。然而情形并非如此，因为石墨烯六角晶格的两个能谷的量子旋度在规范变换(变换基函数的顺序)下是变化的，所以能谷的旋度没有物理意义，也不可测^[19]。

那么，蜂窝状格子上的狄拉克费米子和零质量的中微子有区别吗？哈密顿量 H_0 只有 p_x 和 p_y 出现在非对角的位置。零质量中微子的狄拉克—厄尔(Dirac—Weyl)方程有一个对角项，这使得它的手性(圆极化)是规范不变的。因此可以合理猜测，建立手性态的关键也许是借助对角元素的扰动。

基于以上对称性分析，接下来我们将建立以能谷作为自由度的重要模型，主要想法是在 H_0 中增加一个对角微扰项使得能谷电子手性化。最简单的非平凡微扰是交错晶格势，即A、B格点上的势能不同： $H_{AB} = m\sigma_z$ 。把

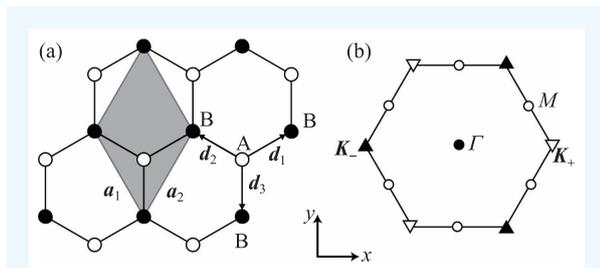


图1 (a)石墨烯的蜂窝状晶格，子晶格A和B分别用未填充和填充的圆来表示。阴影填充的菱形是晶格的原胞，其中 a_1 和 a_2 是晶格矢量；(b)布里渊区和高对称点

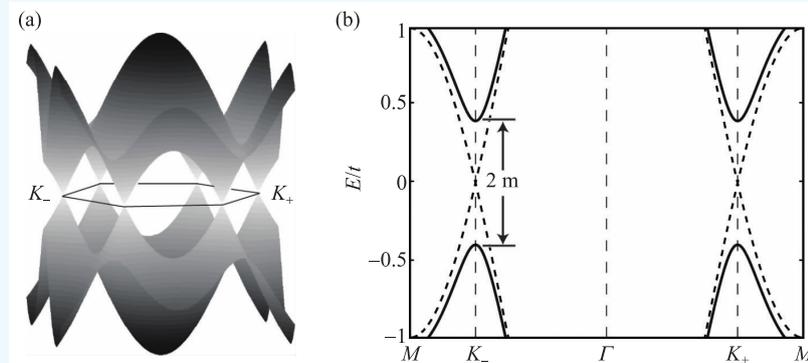


图2 (a)蜂窝型晶格最近邻近似下哈密顿量对应的能带结构；(b) K_- 附近的能带结构。虚线是石墨烯的能带，实线是存在交错晶格势时的能带

H_{AB} 加到 H_0 中，我们得到无磁场时的哈密顿量 $H_1 = \hbar v_F (\tau \sigma_x q_x + \sigma_y q_y) + m \sigma_z$ 。交错晶格势的微扰显然打破了空间反演对称性，而时间反演对称性则得以保留。能谱变为 $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm \sqrt{(\hbar v_F q)^2 + m^2}$ ，角落 \mathbf{K}_{\pm} 处的电子色散关系变为有能隙的抛物线型，对应于有质量的狄拉克费米子，两能带间打开的能隙大小为 $\Delta = 2m$ 。可以看到能带简并被打破，克拉默斯简并和自旋简并则得以保留(图2中的实线)，这一点非常重要，我们将会很快回到这一点。由于此时手性变成规范不变量，在交错晶格势下的蜂窝状格子将出现能谷对比的可测量的量或效应，例如能谷霍尔效应、能谷磁矩和能谷选择的圆偏振二色性等^[1, 2, 20]。

2.2 能谷对比物理

规范不变的电子手性导致的一个重要结果是布洛赫电子能谷相关的性质。这些性质转而导致了能谷对比物理，是能谷电子学的重要组成部分。能谷自由度的特性提供了操纵和测量能谷极化的可行性通道。现在我们穿插介绍这些概念。

贝里曲率是在量子力学体系的半经典动力学中出现的^[20-22]。当量子系统在一个参数空间演化时，非绝热微扰将给绝热动力学一个修正，称为反常速度。这个修正即依赖于贝里曲率，而贝里曲率相当于参数空间的一个有效磁场。在晶体中，布洛赫电子的一个很自然的参数空间是 \mathbf{k} 空间。相应地，布洛赫态具有贝里曲率 Ω_k ，可以深刻地改变电子的动力学行为，并导致一些不同寻常的输运性质，比如几种不同的霍尔效应^[20-22]。对第 n 个布洛赫能带，贝里曲率为 $\Omega_n(\mathbf{k}) = i \langle \nabla_{\mathbf{k}} u_n(\mathbf{k}) | \times | \nabla_{\mathbf{k}} u_n(\mathbf{k}) \rangle$ ^[1, 20]，其中 $|u_n(\mathbf{k})\rangle$ 是第 n 个布洛赫能带在 \mathbf{k} 点处的布洛赫波函数的周期部分。

施加一个面内均匀电场 \mathbf{E} ，

具有非零贝里曲率的电子的速度为 $\hbar \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) - e \mathbf{E} \times \Omega_n(\mathbf{k})$ 。也就是说，除了常见的群速度，电子还有一个反常速度 $\mathbf{v}_a \sim -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \times \Omega_n(\mathbf{k})$ ，如图3所示。因此，贝里曲率可以被看作是有效磁场，导致横向电流和霍尔电导 σ_H ，也就是说，布洛赫态的贝里曲率可以在没有外磁场的情况下导致不同的霍尔效应。

对于一个由 H_1 描述的体系，其导带的贝里曲率 $\Omega(\mathbf{k})$ 如图3(b)所示^[20]。贝里曲率是垂直于平面的一个矢量。这个两能带模型的导带和价带的贝里曲率具有相反的符号(图中没有显示价带的贝里曲率)，来自两个能谷的简并布洛赫态的贝里曲率大小相等、符号相反(图3(b))，因此它们在面内电场作用下将向相反的方向偏转(图4(a))，表明能谷对比的霍尔电导 ($\sigma_H(\tau)$) 是独立于自旋的，称为能谷霍尔效应^[1, 20]。

伴随布洛赫态非零贝里曲率的是轨道磁矩。虽然我们对原子态的轨道磁矩的想法非常熟悉，设想扩展的布洛赫电子携带着整体的旋转还是显得非常神秘。对轨道磁矩最方便描述是建立在波包近似上，因为波包在实空间和倒空间都是有限延展的。布洛赫态 $|u_{nk}\rangle$ 的轨道磁矩是 $M_n(\mathbf{k}) = -i(e/2\hbar) \langle \nabla_{\mathbf{k}} u_{nk} | \times [H(\mathbf{k}) - \varepsilon_{nk}] \nabla_{\mathbf{k}} u_{nk} \rangle$ ^[20, 23]，其中 $H(\mathbf{k}) = \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) H \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ 是系统的布洛赫哈密顿量。

对于通常的两带模型，导带和价带在每个 \mathbf{k} 点的轨道磁矩都相等。在二维系统中，轨道磁

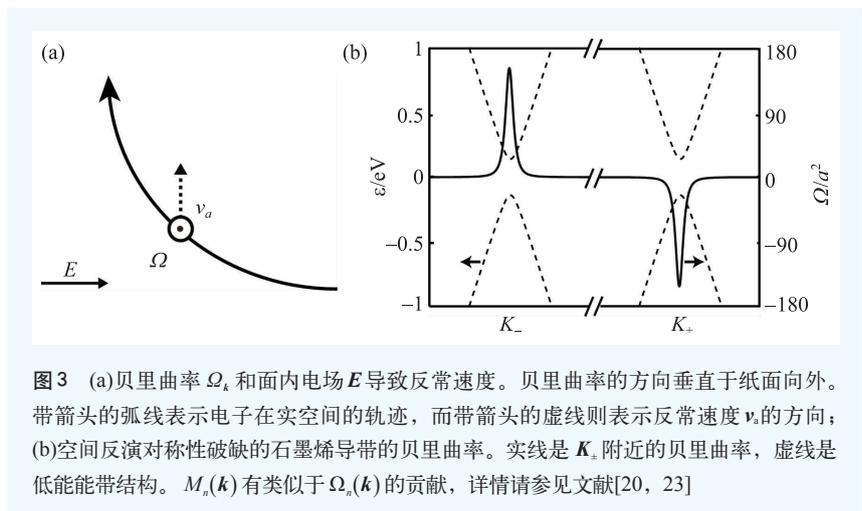


图3 (a)贝里曲率 Ω_k 和面内电场 \mathbf{E} 导致反常速度。贝里曲率的方向垂直于纸面向外。带箭头的弧线表示电子在实空间的轨迹，而带箭头的虚线则表示反常速度 \mathbf{v}_a 的方向；(b)空间反演对称性破缺的石墨烯导带的贝里曲率。实线是 \mathbf{K}_{\pm} 附近的贝里曲率，虚线是低能带结构。 $M_n(\mathbf{k})$ 有类似于 $\Omega_n(\mathbf{k})$ 的贡献，详情请参见文献[20, 23]

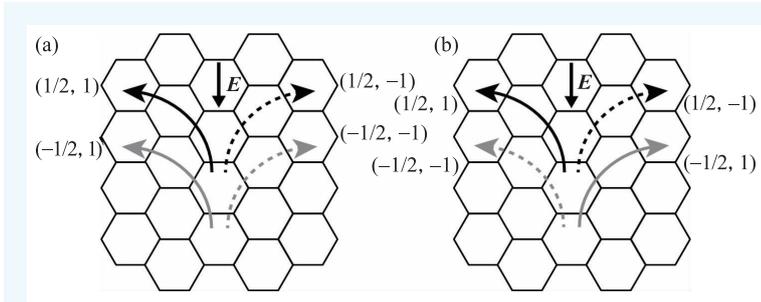


图4 在贝里曲率和面内电场的作用下, 带有不同自旋的电子(导带底)在拥有(a)交错晶格势和(b)反铁磁序的蜂窝状晶格中的流动。自旋向上和向下的电流分别用黑色和灰色表示, 实线和虚线分别代表来自 K_+ 和 K_- 处的电流, 自旋和能谷的指标标注在相应电流的旁边, E 是面内电场

矩垂直于平面。对于有能隙的石墨烯模型中的每一条能带, 轨道磁矩主要集中在两个能谷附近, 但是方向相反, 也就是说, $M(\mathbf{k})$ 是一个关于 \mathbf{k} 的奇函数。在 K_{\pm} 点, $M(\mathbf{k})$ 达到其最大值 $M(K_{\pm}) = -\tau\mu_B^*z$, 其中 $\mu_B^* = e\hbar/2m_e^*$ 是有效玻尔(Bohr)磁子, $m_e^* = \mu/v_F^2$ 是带边有效质量。因此, 除了依赖于能谷的贝里曲率, 能谷电子也具有能谷对比的轨道磁矩。考虑到能谷电子轨道磁矩的对比性质, 这些磁矩也许可以被称为能谷磁矩。

空间反演的破缺对于能谷对比的输运性质是至关重要的。考虑能谷电流密度的表达式 $\mathbf{j}_H(\tau) = \sigma_H(\tau)\mathbf{z} \times \mathbf{E}$ 。在时间反演操作下, $\mathbf{j}_H(\tau)$ 和 \mathbf{E} 都不变, 因而允许非零的 $\sigma_H(\tau)$ 。然而, 在空间反演下, $\mathbf{j}_H(\tau)$ 保持不变但 \mathbf{E} 却变号, 导致 σ_H 在空间反演下为零。类似的对称性分析也适用于轨道磁矩。在时间反演操作下, $M(K_{\pm})$ 和 τ 都反号, μ_B^* 可以取非零值。然而, 在空间反演下, τ 反号, $M(K_{\pm})$ 却保持不变, 因此 μ_B^* 必须为零。因此, 能谷霍尔效应和能谷磁矩都需要打破空间反演对称性。特别地, 交错晶格势打破了二维蜂窝状晶格的空间反演对称性, 并导致了能谷对比的性质。

上面提到, 假设掺杂了电子, 并施加面内电场, 能谷对的电子将向垂直于电场但却相反的方向漂移, 当两个能谷处于热平衡时将导致整体横向电流为零。能谷电子学的重要目标是达成对能谷可控的动力学的极化, 即在能谷间创造载流子

的不均衡分布——这将导致非零的总轨道磁化, 并允许我们测量和利用总的电荷轨道磁矩。确实, 能谷极化可以通过能谷选择的圆偏振二色性来达到^[1, 3, 5, 6], 也就是说, 当频率和能隙匹配的左旋圆偏振光 (σ^+) 照射到样品上时, 电子激发几乎只发生在能谷 K_+ 处, 相反地, 右手的光子 (σ^-) 只在 K_- 能谷激发载流子^[24]。

为了定量分析光选择吸收性, 我们定义带间跃迁的圆极化率为 $\eta(\mathbf{k}) =$

$$\left(|P_+(\mathbf{k})|^2 - |P_-(\mathbf{k})|^2 \right) / \left(|P_+(\mathbf{k})|^2 + |P_-(\mathbf{k})|^2 \right) \quad [2, 3],$$

其中 $P_{\pm}(\mathbf{k}) = \langle c\mathbf{k} | p_x \pm ip_y | v\mathbf{k} \rangle$ 是带间跃迁矩阵, 分别描述 \mathbf{k} 点处电子在左旋极化和右旋极化的辐射场下从价带(v)到导带(c)的垂直跃迁。对模型哈密顿量 H_1 有 $\eta(K_{\pm}) = \pm 1$, 分别对应左旋和右旋极化光在 K_{\pm} 处的吸收。基于能谷选择二色性, 可以用光学方法产生电荷载流子的不均衡。能谷载流子的不均衡将允许实现上文提到的电荷霍尔效应, 即, 只有其中一个能谷的电荷载流子会被圆极化光所激发, 它们将沿着垂直于面内电场的方向运动, 从而导致横向电流。这种圆二色性导致的霍尔效应称为圆二色霍尔效应(circular dichroic Hall effect, CDHE)。

作为总结, 对称性保护的能谷自由度是独立于自旋的, 却和自旋有很多相似性(表1)。因为能谷态的低能有效哈密顿量与狄拉克粒子(比如自旋)相似, 能谷指标也像自旋指标一样是一个好量子数。作为一个二元自由度, 能谷的对比性质可以导致许多激动人心的实验。例如, 可以用光动态产生能谷极化, 且能谷极化可以通过各种霍尔效应用电学方法测量。能谷自由度的极化和探测

表1 能谷和自旋自由度

	自旋	能谷
手性	有	有
霍尔效应	电荷, 自旋	电荷, 自旋, 能谷
磁矩	$\mu_B \sim 1/m_0$	$\mu_B^* \sim 1/m^*$
圆二色性	有	有
长度极限	康普顿波长	晶格间隔

的可行性是能谷电子学中信息处理的关键。

2.3 能谷自由度和反铁磁序的耦合

以上提到的能谷对比物理仅仅是由空间反演对称破缺导致的，与自旋无关。如果把自旋自由度放回模型中去，那么马上就有了更多有趣的可能性。从上面我们考虑的对上下自旋都适用的交错晶格势模型来看，这是显然的。如果上下自旋各有一套交错晶格势，但是质量 m 的符号相反，我们将在 \mathbf{K}_\pm 处得到类似有质量狄拉克费米子型的激发，主要的区别在于，这里的交错晶格势是自旋相关的。实际上这可以在有最近邻奈尔(Néel)反铁磁序的蜂窝状格子上自然地发生，而这在在位库仑(Coulomb)项足够大的时候可以自发产生^[7]。对于两带模型，反铁磁微扰可以用 $H_{\text{afm}} = ms\sigma_z$ 来表示，其中自旋指标 $s = \pm 1/2$ ， $2m$ 是同一格点上不同自旋的在位能的差。此微扰同时打破了时间反演和空间反演对称性，类似于交错晶格微扰 H_{AB} ，反铁磁序导致能谷的能隙 $\Delta = 2m$ ，而自旋和能谷的简并得以保留(图2(b))。

在这里，自旋和能谷指标的乘积 $s\tau$ 作为新演生的电子自由度，将导致依赖自旋—能谷的光选择定则和电子性质^[7]。在之前的交错晶格势的情形，只有一个能谷吸收照射到样品上的一种圆极化光，但是对于反铁磁的费米蜂窝状晶格，两个能谷都吸收圆极化光，也就是说，左极化光可以同时从价带到导带激发 \mathbf{K}_+ 附近的自旋向上的电子和 \mathbf{K}_- 附近的自旋向下的电子，相反地， \mathbf{K}_+ 附近的自旋向下的电子和 \mathbf{K}_- 附近自旋向上的电子可以被右旋极化光所激发。显然，光选择被一个单一指标 $s\tau$ 所描述。同时，贝里曲率所导致的运输也是由 $s\tau$ 描述的。在贝里曲率和面内电场的作用下，这两类被激发的指标为 $s\tau = \pm \frac{1}{2}$ 的电子将会朝样品相反的边缘运动，它们的轨道磁矩彼此相反(图4(b))。因此，蜂窝状格子上的反铁磁序可以期望具有新颖的自旋—能谷 $s\tau$ 自由度。值得注意的是，自旋—能谷依赖的光选择可以用来分析蜂窝状结构中的反铁磁序。传统的中子散射

技术，通常用来确定磁性结构，在极薄的样品中散射界面将消失。基于第一性原理计算，单层的 MnPS_3 ^[25]被预言可能是实现自旋—能谷耦合自由度的好的候选材料^[7]。

3 真实材料中的能谷电子学

上文提到，实现能谷电子学材料的关键是在蜂窝状格子上产生反演对称性破缺。然而，在石墨烯中，可控的交错晶格势在实验上是极难实现的。过渡金属二硫化物 MX_2 是一类层状化合物。类似于石墨，它们的块体晶格由化学上稳定的层构成，层与层通过相对微弱的范德瓦尔斯(Van der Waals)相互作用结合在一起。2005年，单层二硫化钼在实验上通过机械剥离法从块体中被制备出来^[26]。单层二硫化钼和其他的单层过渡金属二硫化物作为非常有趣的材料吸引了很多关注^[3-6, 27-43]。特别地，它们被证明是理想的能谷电子学材料^[3-6, 8, 38-40]。关于单层过渡金属二硫化物的研究进展非常快。目前能谷霍尔效应已经在实验上实现^[10]，最近的一些实验也实现了通过外磁场的能谷塞曼效应打破能谷简并和实现能谷极化^[11-14]，另外有实验实现了通过电场产生并控制能谷载流子^[44]。在这里我们不打算面面俱到，而是集中在几个重要的实验上面，特别是圆偏振光激发的单层 MX_2 的动力学能谷极化，是实现能谷电子学器件的关键。

3.1 二硫化钼:从块体到单层

单层二硫化钼具有二元蜂窝状的晶格，其中硫原子和钼原子交替穿插形成六方子晶格(图5(a))。“单层”二硫化钼实际上有三层原子：两层硫原子以上下遮挡的堆垛方式叠在一起，而钼原子层则被夹在两层硫原子之间。每个钼原子占据由6个硫原子形成的三棱柱的中心，如图5(b)所示。

单层二硫化钼具有非常有趣的光学性质。块体二硫化钼有大小为1.29 eV的间接带隙^[41, 42]，然而当厚度逐渐减小到单层极限的时候，它会转变成直接带隙半导体。图6(a)显示了第一性原理计

算给出的双层二硫化钼的间接带隙的能带结构和单层二硫化钼的直接带隙的能带结构。图 7(a)则给出了第一性原理计算的整个布里渊区的单层二硫化钼的能带结构。计算出的单层二硫化钼的直接带隙为 1.8 eV, 和实验的光学能隙非常接近, 这些直接能隙精确地位于布里渊区的角落 K_{\pm} 处。因为带隙处在可见光范围内, 因此单层二硫

化钼是理想的光学应用材料。

Mak 等人进行了关于单层和少层二硫化钼的荧光(即光致发光 photoluminescence)实验^[41]。在实验中, 价带的电子由于吸收光子被激发到导带, 然后在电子—空穴复合时发出光子。图 6(b)表明, 单层二硫化钼的荧光谱比双层的要强得多。荧光谱的量子产量(quantum yield)从块体到单层变化时有显著的增强^[41, 42], 和间接—直接能隙的转变一致, 因为在间接带隙材料中的荧光需要声子参与动量转移。图 6(d)表明, 只有单层的二硫化钼区域可以在荧光扫描中看到, 因为少层区域的发射太弱了, 这与图 6(c)中的光学扫描形成鲜明对比。更进一步地, 单层样品只有一个荧光峰, 而多层样品则在低能部分有更多的峰出现^[3, 41]。

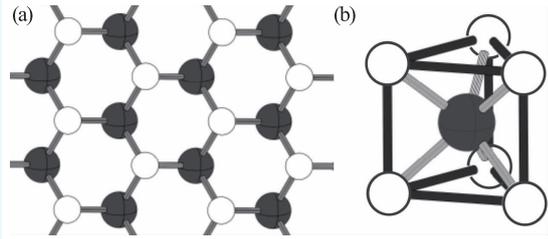


图5 二硫化钼的晶体结构 (a)俯视图: 硫原子(空圆)和钼原子(填充圆)分别形成二维蜂窝状格子的两套六方晶格。注意在这个视角下, 每个硫格点在纸面上和纸面下分别各有一个硫原子; (b)每个钼原子有6个最近邻的硫原子, 形成一个三棱柱

3.2 二硫化钼中的圆偏振二色性谷选择

单层二硫化钼的结构类似于蜂窝状晶格, 没

有空间反演对称性, 也有直接带隙的能谷, 因此很自然地可以用于检验可能的能谷对比的性质。在理论背景部分, 我们讨论了通过能谷选择的圆二色性来达到动态能谷极化的可能性。这里关键的是圆极化率 $\eta(\mathbf{k})$, 即左旋与右旋 (σ^{\pm}) 光吸收的差。曹霆等人^[3]基于科恩—沈吕九(Kohn—Sham)波函数对单层二硫化钼做了密度泛函微扰理论的计算, 在价带顶有自旋轨道耦合引起的 0.15 eV 的劈裂^[4, 45, 46]。尽管自旋轨道耦合不影响能谷光选择性, 对输运性质却有重要的影响, 这将在下一节讨论。如图 7(a)所示, K_{\pm} 处光选择性确实是绝对的, 即 $\eta(K_{\pm}) = \pm 1$, 与上文理论部分讨论的模型一

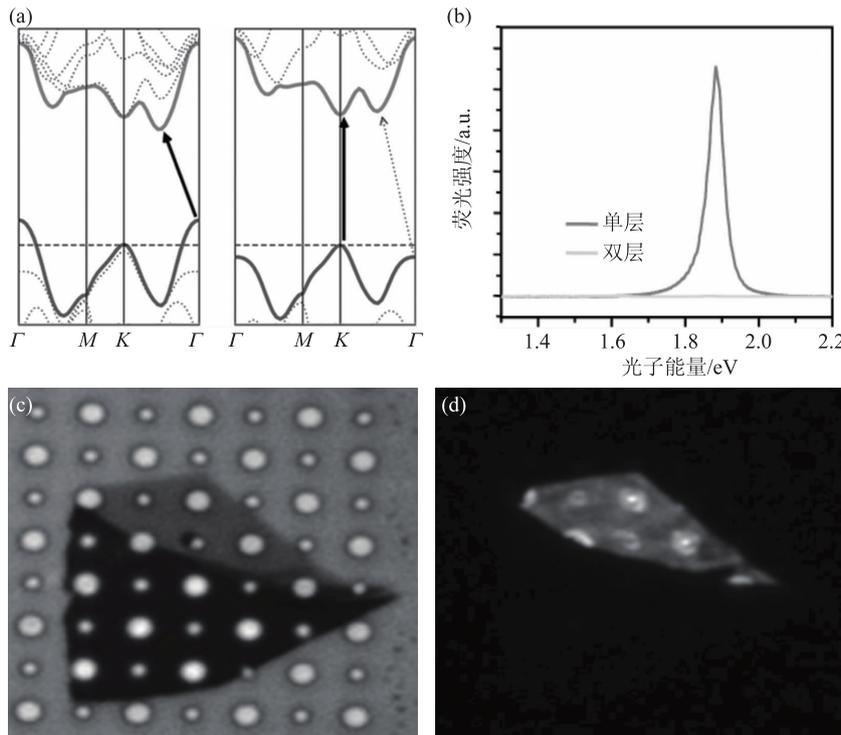


图6 (a)第一性原理计算给出的双层(左)和单层(右)二硫化钼的能带结构。实箭头表示最低能量的带间跃迁(图片来自文献[42]); (b)荧光强度与发射光子能量的关系; (c)拥有空穴阵列的硅衬底上单层和少层二硫化钼的光学图像; (d)同一个样品的荧光图像, 只有单层区域发出强烈的荧光, 和黑暗的双层区域构成了强烈的对比(图片来自文献[41])

致。更令人惊奇的是，选择性在整个能谷区域都是接近完美的，只是在能谷边界处迅速地改变了符号。这一令人激动的结果意味着整个 K_+ 能谷几乎是完全“排斥” σ^+ 光子的，反之整个 K_- 能谷几乎是完全“排斥” σ^- 光子的。采用 $\sigma^+(\sigma^-)$ 光将产生令人满意的能谷极化，其中载流子主要处在 $K_+(\mathbf{K}_-)$ 能谷。这使得单层二硫化钼材料在能谷电子学的应用方面非常具有吸引力。

实验上，荧光极化不只依赖于手性的光选择性的质量，也受到能谷的电荷载流子的激发寿命的影响。图 7(b)显示了单层二硫化钼的圆偏振荧光测量的实验结果^[3]，其中 σ^+ 和 σ^- 的极化荧光谱在 83 K 被光子能量为 1.96 eV 的 σ^+ 光的照射下测量获得。实验结果很好地和理论及数值计算的预言符合。荧光峰所在位置的发光显示出可观的圆极化 ($\eta \sim 50\%$)。实验测得的荧光极化率比基于第一性原理计算的小，原因在于能谷—光过程中存在两个重要的时间尺度：能谷寿命和复合时间^[3]。在一般温度下，能谷间的散射是不能忽略的，这可以解释为什么实验中观测到的极化并不完美。

另外两个组独立地研究了单层二硫化钼的圆偏振光激发的能谷极化^[5, 6]。特别地，文献[5]表明对应的荧光极化几乎可达 100%。另外，文献[6]也研究了单层二硫化钼在圆极化激发下发光的圆极化与温度依赖关系。图 8 表明圆极化率是温度的函数。低温区域的平台(90 K 以下极化率大约是 31%)以及整体比较低的荧光极化率表明，能谷间散射 ($K_+ \leftrightarrow K_-$) 主要由缺陷、杂质和边界主导，而这些不能通过降温来去除。相反地，在 90 K 以上，荧光谱的极化率随着温度的升高快速下降。假设能谷间散射的速率正比于高温下的光子数目，即 $\gamma_v \propto \exp(-E_k/k_B T)$ ，其中 E_k 是 K 点附近的光子能量，高温部分数据的拟合表明高温下声子辅助的能谷间散射占主导地位。

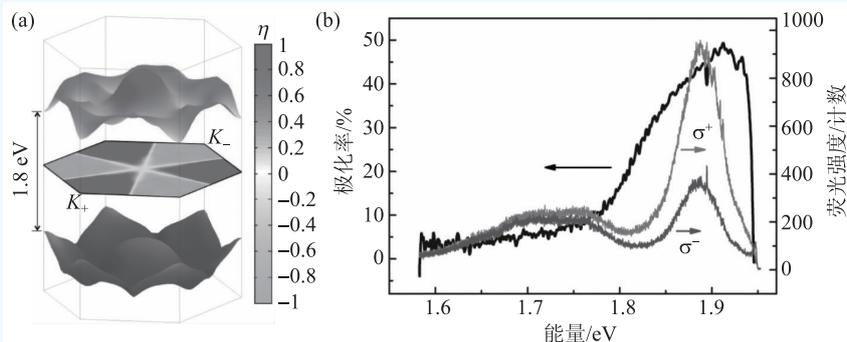


图 7 (a)单层二硫化钼的能带结构：上层的导带以及下层的价带，中间的六边形是布里渊区，其对比度对应的是计算所得的圆极化率 $\eta(\mathbf{k})$ ；(b)单层二硫化钼圆极化荧光的实验测量(83 K)，以及荧光谱对应的作为发射能量的函数的圆极化率。上下发光光谱曲线分别对应 σ^+ 和 σ^- 极化光的强度(右侧纵轴)。第三条曲线是总的极化(左侧纵轴)。图片来自文献[3]

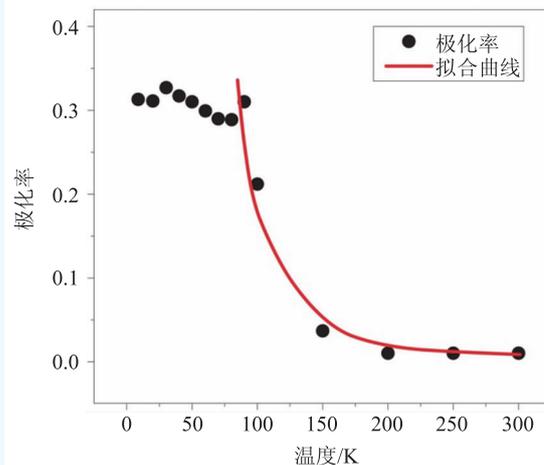


图 8 圆偏振光极化率和温度的关系。高温区域数据的拟合假设了能谷间的散射率和声子数目成正比。图片来自文献[6]

文献[6]也表明单层二硫化钼的荧光极化与面内磁场无关，这与光选择性仅仅与能谷相关而与自旋无关是一致的。面内磁场不会使能谷之间产生耦合，因此不影响源于能谷的光选择性。因为面内磁场将产生自旋极化，如果荧光极化的选择性从自旋翻转而来则将会降低。这就是汉勒(Hanle)效应，在单层二硫化钼中完全没有出现。因此这个结果完全排除了观测到的圆二色性来自于自旋通道的可能性。

除了单层二硫化钼，实验上也对双层二硫化钼进行了类似的测量^[5, 6]。与单层的情形相比，双层发光的圆极化可以忽略，与期望相符，因为双层二硫化钼具有空间反演对称性^[2]。然而，双层

二硫化钼的空间反演对称性可以简单地被垂直电场打破^[47, 48]。当空间反演对称性被打破时,就可能像单层二硫化钼那样,在双层二硫化钼中通过圆极化的光激发产生能谷极化。文献[8]在双层二硫化钼之间引入电压差并通过调节施加的垂直电场来控制荧光极化率。然而,没有电压时在650 nm处也观测到有圆极化。双层样品在没有电场时的非零荧光极化还需要进一步的研究^[5, 8]。和双层二硫化钼不同,单层二硫化钼的光选择性和外电场是无关的。

3.3 自旋轨道耦合的影响

自旋轨道耦合在这些金属二硫化物中是非常重要的^[7, 41, 45]。比如,二硫化钼价带顶的自旋轨道劈裂为0.15 eV,在二硫化钨中则是0.4 eV^[45]。尽管只有自旋轨道耦合并不能导致能谷依赖的性质,但它可以影响材料的能带结构,产生能谷相关的丰富物理。在有交错晶格势的蜂窝状格子的情形中,自旋轨道耦合可以导致能谷能带的自旋劈裂。如图9(a)所示,能带劈裂 δ 反映自旋轨道耦合的强度,自旋的不简并将导致不同的激发能量。因此,结合入射光的极化和频率,我们将可以选择只激发一个能谷的一个自旋^[4, 5]。例如,能量为 $2(m-\delta)$ 的左旋极化光将选择性地激发能谷 K_- 处的一个自旋分量,这将产生自旋极化的霍尔电流(图4(a))。

对于有自旋轨道耦合的反铁磁蜂窝状晶格,自旋简并尽管因为哈密顿量在时间和空间反演的

乘积下不变而得以保留,但仍将导致能谷能隙的重整化——能隙在一个能谷处增大,在另一个能谷处减小,即 $\Delta=2(m+\tau\delta)$,如图9(b)所示。再一次地,这里小能隙的能谷处的自旋可以被能量区间在 $m-\delta<\hbar\omega/2<m+\delta$ 的极化光选择性地激发^[7]。计算预言单层的反铁磁化合物MnPS₃的自旋轨道耦合劈裂大概在40 meV,为实现自旋选择打开了一扇门,同时单层MnPS₃的自旋轨道耦合则可以忽略^[7]。

文献[5]考虑了单层二硫化钼中的自旋轨道耦合效应^[4, 45, 46]。单层二硫化钼的带边跃迁被电子—空穴相互作用所修正,最高价带的自旋轨道劈裂则导致A、B两类激子^[41, 42]。单层二硫化钼中A激子的荧光极化几乎百分百被 σ^+ 光所激发。准粒子的寿命估计为:激子的寿命大于50 ps,能谷空穴—自旋寿命在10—100 ns范围内。因为自旋劈裂,能谷内的散射是禁止的。能谷间的散射牵涉到自旋翻转和动量转移,这需要原子尺度的散射和磁性缺陷。值得注意的是,A、B激子态在层间的耦合可以被强自旋轨道耦合解调,使得A、B激子的能量差在单层和少层二硫化钨(WSe₂)和二硒化钨(WSe₂)中几乎保持是常数^[40]。

3.4 近邻诱导的塞曼效应

前面提到,通过外磁场的能谷塞曼效应虽然可以在单层过渡金属二硫化物中打破能谷对称性^[11—14],然而能谷劈裂非常小。塞曼场能引起能谷劈裂是因为其打破了时间反演对称性。最近的一个工作提出,大的能谷劈裂可以通过近邻诱导的塞曼效应来得到^[15]。计算预言,在氧化铈(EuO)衬底上的单层二碲化钼(MoTe₂)的能谷劈裂可以达到300 meV^[15],该异质结的结构如图10(a)和10(b)所示。在自旋轨道耦合和近邻诱导的塞曼场共同作用下,带间跃迁能量将依赖于能谷,导致受光频率调控的自旋—光子耦合,如图

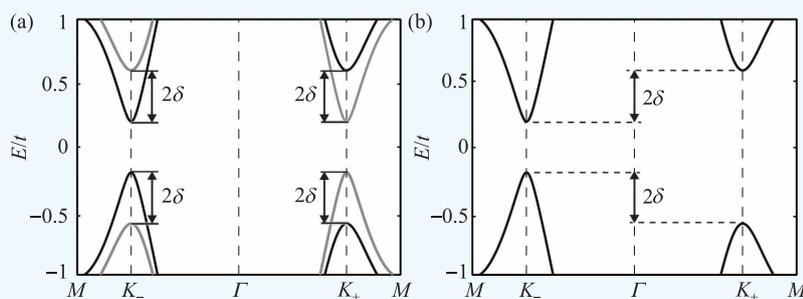


图9 自旋轨道耦合对蜂窝状晶格最近邻紧束缚近似下能带的影响 (a)交错晶格势,黑色和灰色曲线分别对应两种不同的电子态;(b)奈尔反铁磁序,其能带依然是自旋相关的,这是因为哈密顿量在时间和空间反演的同时作用下不变

10(c)和10(d)所示。非常重要
的是，氧化铕的磁各向异性很弱，
其磁化方向可以很容易地用一个
小的磁场来引导旋转。因此能谷
劈裂可以通过旋转衬底的磁化来
连续地进行调控，如图10(e)所
示。显著并且可调的能谷劈裂为
基于磁光耦合和磁电耦合的光电
器件的发展增加了一个新的维度。

4 展望

看到理论、材料模拟和实验
测量汇集到一起是令人高兴的，
这初步展示了能谷可以作为一种
新颖的量子自由度。能谷在光选
择和输运方面的表现使得动力学
极化和不同的霍尔效应可以用电
学的方法测量。能谷基于材料的

对称性使得它作为二进制自由度是相当健壮的。
毫无疑问，能谷电子学的发展将从自旋电子学的
研究和成功中获得灵感。有一些潜在的而且非常
重要的任务可作为这个领域的核心发展。

首先是输运的测量。尽管能谷的光选择规则
被第一性原理计算和理论所预言^[3, 4]，而且理论已
经被一些研究组独立地证实了^[3, 5, 6]，另外能谷霍
尔效应也已实现^[10]，但自旋霍尔效应^[3, 4]还未被实
验所观测到。这可能与材料相对较低的载流子迁
移率有关，虽然具体的数值仍有争议，但肯定比
石墨烯、典型的二维电子气和拓扑绝缘体低很多。
目前，用化学方法生长的样品通常达不到所需
的品质，多数测量都是在从块体材料机械剥离
出来的样品上进行的。在材料制备上需要进展，
以制备缺陷和杂质都极少的高质量的单层样品。
输运测量的细节，比如电极处接触电阻的性质，
以及不同的介电衬底的影响，都需要更好的理
解。更细致的光学测量也是需要的，为了刻画电
荷载流子的动力学性质，以及为了更好地理解能
谷相干和谷间散射。做一个相关的类比，能谷作

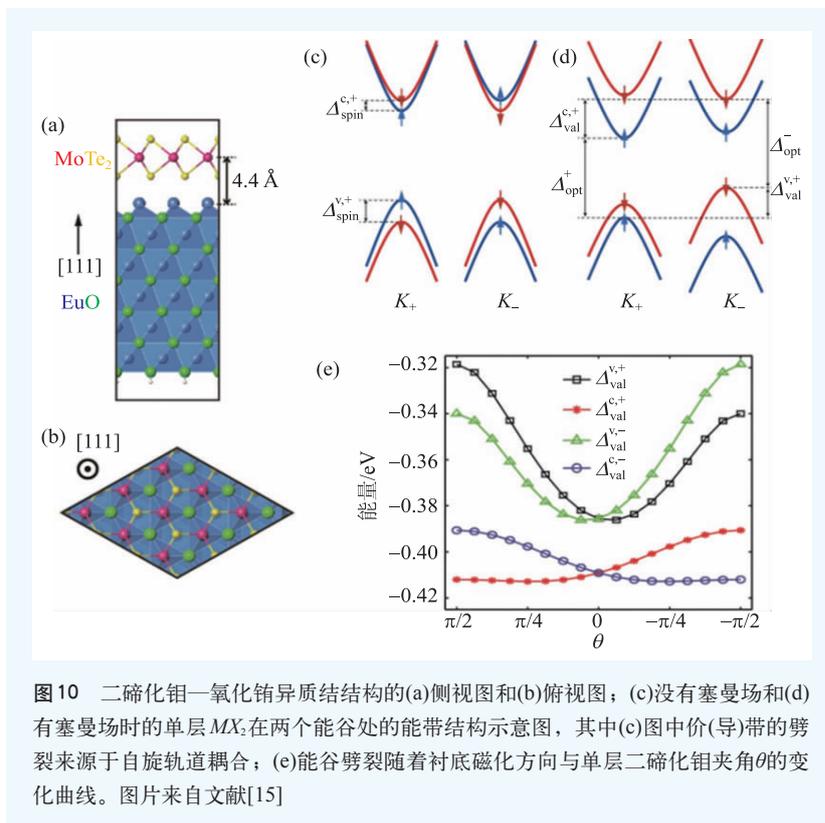


图10 二碲化钼—氧化铕异质结构的(a)侧视图和(b)俯视图；(c)没有塞曼场和(d)有塞曼场时的单层 MX_2 在两个能谷处的能带结构示意图，其中(c)图中价(导)带的劈裂来源于自旋轨道耦合；(e)能谷劈裂随着衬底磁化方向与单层二碲化钼夹角 θ 的变化曲线。图片来自文献[15]

为二进制自由度很像是伊辛型的自旋。思考是否
可以以及如何才能将能谷变成“海森伯(Heisenberg)
自旋”是有趣的。

目前，过渡金属二硫化物是唯一实验上有希望
实现能谷电子学的一类材料。拓宽材料的备选
范围将是非常重要的。从本文展示的理论模型
看，我们局限于讨论蜂窝状结构类型。如果基于
完全不同结构或机理的模型被提出，将有助于新
材料的发现。在目前的理论框架下，一些类型的
材料是值得进一步筛查的，比如IV族、II-VI族
和III-V族中元素^[49]的二元化合物，包括过渡金属
氧化物和二硫化物^[50]。另外，立方结构沿着[111]
晶格方向切割可以被看成是起褶皱的蜂窝状格
子，其中两套子格子在不同的高度。因此，许多
立方结构的氧化物的[111]表面，比如钙钛矿型
的金属氧化物(ABO_3)，可以作为潜在的能谷物理
材料被筛选^[51, 52]。不同堆垛的多层过渡金属二
硫化物也可能具有新奇的能谷依赖的性质，只
要体系不具有空间反演对称性。即使晶体系统
具有反演对称性，反演对称性也可以很容易地
通过一个垂

直的电场来打破，这在双层二硫化钼中已经使用过了^[8]。更为有趣的是，虽然能谷自由度这一概念可以很容易地推广到三维体系，寻找带有光选

择性和贝里相位效应的三维体系的能谷电子却是一件极有挑战性的任务，对这一个问题的探索也许会为我们带来材料能带设计方面的启示。

参考文献

- [1] Xiao D, Yao W, Niu Q. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99:236809
- [2] Yao W, Xiao D, Niu Q. *Phys. Rev. B*, 2008, 77:235406
- [3] Cao T, Wang G, Han W *et al.* *Nat. Commun.*, 2012, 3:887
- [4] Xiao D, Liu G B, Feng W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108:196802
- [5] Mak K F, He K, Shan J *et al.* *Nat. Nanotech.*, 2012, 7:494
- [6] Zeng H, Dai J, Yao W *et al.* *Nat. Nanotech.*, 2012, 7:490
- [7] Li X, Cao T, Niu Q *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2013, 110:3738
- [8] Wu S, Ross J S, Liu G *et al.* *Nat. Phys.*, 2013, 9:140
- [9] Akhmerov A R, Beenakker C W J. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98:157003
- [10] Mak K F, McGill K L, Park J *et al.* *Science*, 2014, 334:1489
- [11] Li Y, Ludwig J, Low T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113:266804
- [12] MacNeil D, Heikes C, Mak K F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114:037401
- [13] Aivazian G, Gong Z, Jones A M *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11:148
- [14] Srivastava A, Sidler M, Allain A V *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11:141
- [15] Qi J S, Li X, Niu Q *et al.* *Phys. Rev. B*, 2015, 92:121403
- [16] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81:109
- [17] Goerbig M O. *Rev. Mod. Phys.*, 2011, 83:1193
- [18] McCann E, Koshino M. *Rep. Prog. Phys.*, 2013, 76:056503
- [19] Beenakker C W J. *Rev. Mod. Phys.*, 2008, 80:1337
- [20] Xiao D, Chang M C, Niu Q. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82:1959
- [21] Karplus R, Luttinger J M. *Phys. Rev.*, 1954, 95:1154
- [22] Kohn W, Luttinger J M. *Phys. Rev.*, 1957, 108:590
- [23] Chang M C, Niu Q. *Phys. Rev. B*, 1996, 53:7010
- [24] Behnia K. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7:488
- [25] Ressouche E, Loire M, Simonet V *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 82:100408
- [26] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, 102:10451
- [27] Lee C, Yan H, Brus L E *et al.* *ACS Nano*, 2010, 4:2695
- [28] Lee C, Li Q, Kalb W *et al.* *Science*, 2010, 328:5974
- [29] Lembke D, Kis A. *ACS Nano*, 2012, 6:10070
- [30] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7:699
- [31] Mak K F, He K, Lee C *et al.* *Nat. Mater.*, 2013, 12:5
- [32] Radisavljevic B, Kis A. *Nat. Mater.*, 2013, 12:815
- [33] Ross J S, Wu S, Yu H *et al.* *Nat. Commun.*, 2013, 4:1474
- [34] Shi H, Yan R, Bertolazzi S *et al.* *ACS Nano*, 2013, 7:1072
- [35] Zhang W, Chuu C P, Huang J K *et al.* *Sci. Rep.*, 2014, 4:3826
- [36] Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L *et al.* *ACS Nano*, 2013, 7:791
- [37] Zhao Y Y, Luo X, Li H *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13:1007
- [38] Kioseoglou G, Hanbicki A T, Currie M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101:221907
- [39] Sallen G, Bouet L, Marie X *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 86:081301
- [40] Zeng H, Liu G B, Dai J *et al.* *Sci. Rep.*, 2013, 3:01608
- [41] Mak K F, Lee C, Hone J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105:136805
- [42] Splendiani A, Sun L, Zhang Y *et al.* *Nano Lett.*, 2010, 10:1271
- [43] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2011, 6:147
- [44] Ye Y, Xiao J, Wang H L *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11:598
- [45] Zhu Z Y, Cheng Y C, Schwingenschlögl U. *Phys. Rev. B*, 2011, 84:153402
- [46] Cheiwchanchamnangij T, Lambrecht W R L. *Phys. Rev. B*, 2012, 85:205302
- [47] Mak K F, Lui C H, Shan J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:256405
- [48] Zhang Y, Tang T, Girit C *et al.* *Nature*, 2009, 459:820
- [49] Sahin H, Cahangirov S, Topsakal M *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 80:155453
- [50] Ataca C, Sahin H, Ciraci S. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116:8983
- [51] Xiao D, Zhu W, Ran Y *et al.* *Nat. Commun.*, 2011, 2:596
- [52] Liang Q F, Wu L H, Hu X. *New J. Phys.*, 2013, 15:2189